Das Oxydationsproduct des Propylenoxydes durch Silberoxyd.

Von **Eduard Linnemann.**

(Chemisches Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.)

Vor Jahren hatte ich einmal die Vermuthung ausgesprochen, dass das Acrolein ähnlich dem Propylenoxyd constituirt sein könne. Desshalb musste es mich überraschen, als ich etwa vor sieben Jahren die Beobachtung machte, dass eine wässerige Lösung von Propylenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur Silberoxyd reducire unter Bildung eines löslichen Silbersalzes, was bis heute für die Körper aus der Reihe des Propylenoxyds unbekannt geblieben.

Das Propylenoxyd, welches dazu dienen sollte die Natur der bei dieser Oxydation entstehenden Säure näher kennen zu lernen, war nach Oser aus bei 105° bis 128° C. siedendem Propylenoxychlorid aus Glycol, nach Bielohoubek aus Glycerin dargestellt und ging unter 35° C über.

6 Grm. Propylenoxyd wurden mit 150 Grm. sehr gut gewaschenem, alkalifreiem frisch gefälltem Silberoxyd (1 Molecul $C_3 H_6O$ auf 6 Molecul Ag_2O) mit beiläufig 300 Cc. Wasser am 16. April 1880 zusammengebracht und in einem zugeschmolzenen Glasballon im Dunklen aufbewahrt. Obgleich eine reichliche Reduction und Bildung von Silberspiegel sehr bald bemerkbar wurde, kam ich jedoch erst am 16. Februar 1884 zur Öffnung des Gefässes. Es zeigte sich beim Öffnen kein Gasüberdruck im Innern des Gefässes, wohl aber ein äusserst schwacher Geruch nach Propylenoxyd. Die Lösung reagirte neutral, hielt reichlich Silber, reducirte sich beim Kochen nicht merklich und lieferte beim Verdampfen auf dem Wasserbade ohne merkliche Silber-

abscheidung eine trokene Krystallisation von Silbersalz. Die direct dem geöffneten Gefässe entnommene Lösung des Silbersalzes enthielt keinen durch Destillation abscheidbaren flüchtigen Körper.

Die Mischung von Silber, Silberoxyd und Silbersalz wurde mit destillirtem Wasser bis zur ganz schwachen Silberreaction in der Kälte ausgezogen, und die filtrirte Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunstet, wobei bis zu zwei Centimeterlange, glänzende, bündelförmig vereinigte Nadeln erhalten wurden. Die Gesammtmenge des möglichst sorgfältig gesammelten Silbersalzes betrug 6·5 Grm.

Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, filtrirt und in mehreren Fractionen krystallisirt, wobei bis zu 1 Cm. lange, durchsichtige, sehr dünne glänzende Nadeln erhalten wurden.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes:

1. Fraction	I	0·2925	Grm. gaben:	0·1889 Grm.	Ag.
2.	III	0·2325		0·1503	Ag.
3.	IV	0·3422		0·2210	Ag.
4. „	III	0·6607		0·3470	CO_2,

und 0·1160 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$:		Gefunden III	I	IV
C_2	14·37	14·32		
H_3	1·79	1·95		
Ag	64·67	64·64;	64·58;	64·58;

Es folgt hieraus, dass sich das Propylenoxyd keineswegs gleichartig dem Acrolein gegen Silberoxyd verhält, sondern statt einer Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte zu liefern, eine solche von geringerem Kohlenstoffgehalte gibt, nämlich „Essigsäure.“ Das zweite Oxydationsproduct des Propylenoxyds, die „Ameisensäure“, ist wohl zweifellos nach dieser langen Zeit in Form von kohlensaurem Silber vorgelegen.

Stellt sich demnach bei dieser Reaction ein auffallender Unterschied zwischen Propylenoxyd und Acrolein heraus, so springt eine ebenso auffallende Ähnlichkeit zwischen den beiden Isomeren

Propylenoxyd und Aceton in die Augen. Beide liefern mit nascirendem Wasserstoff „Isopropylalkohol“ und mit Silberoxyd „Essigsäure“ und Ameisensäure.

Es wäre jedoch kurzsichtig zu übersehen, dass die erhaltene Menge Silberacetat keineswegs einer glatten Oxydation von Propylenoxyd zu Essigsäure und Ameisensäure entspricht, denn aus 6 Grm. Propylenoxyd hätten mindestens 18 Grm. Silberacetat erhalten werden müssen, obgleich nur 6·5 Grm. erhalten wurden. Da keine flüchtigen Substanzen vorhanden waren, so ist wohl nur die Möglichkeit offen, dass ein in kaltem Wasser unlösliches Silbersalz nebstbei entstanden, wodurch der Ausfall gedeckt würde. Ich gestehe, dass ich, gezwungen für andere Zwecke das Silber bald wieder disponibel zu haben, den in Wasser unlöslichen Silberrückstand nicht weiter untersuchte, sondern eingeschmolzen habe, und so zu meinem nachträglichen Leidwesen nicht einmal entscheiden konnte, ob die der gefundenen Essigsäure entsprechende Menge ameisensauren Silbers in Form von Silbercarbonat vorhanden war. Da aber das Ergebniss meiner Untersuchung auch noch eine andere Deutung zulässt, nämlich, dass der Glycol aus Glycerin und somit auch das aus ihm gewonnene Propylenoxyd doch nicht ganz mit dem gewöhnlichen Glycol zusammenfällt, so wäre es wünschenswerth, dieses Thema von Neuem aufzunehmen.
